

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09117643 A**

(43) Date of publication of application: **06.05.97**

(51) Int. Cl.

B01D 63/02

B01D 63/00

B01D 71/26

(21) Application number: **08216373**

(22) Date of filing: **16.08.96**

(30) Priority: **18.08.95 JP 07210399**

(71) Applicant: **mitsubishi rayon co ltd**

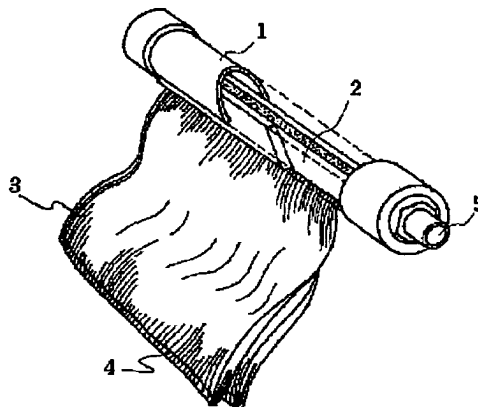
(72) Inventor: **yoshida takeshi
kobayashi masumi**

(54) HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve water permeability, mechanical strength, and durability, in the case that hollow fiber membranes are arranged in an expanded sheet-like form, by employing a composite micro-porous hollow fiber membrane of polyolefin comprising at least two micro-porous layers each having pores with different diameters.

SOLUTION: A structural member 1 having water collecting function is provided to support the whole hollow fiber membrane module, and an opening of the member 1 is formed into an elongated, nearly rectangular shape so as to receive an elongated, nearly rectangular fixing member 2. The member 2 fixes ends of openings of a large number of composite micro-porous hollow fiber membranes 3, which are arranged in an expanded sheet-like form at the opening of the member 1, in such a manner that the ends of openings of the membranes 3 are kept open and bundled, and to cause the membranes 3 to function as filter membranes, the member 2 functions so as to separate water to be treated and treated water in a sealed manner. And in the membrane 3, two or more micro-porous layers of polyolefin having pores with different diameters are layered.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-117643

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 63/02			B 0 1 D 63/02	
63/00	5 1 0		63/00	5 1 0
71/26			71/26	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-216373

(22) 出願日 平成8年(1996)8月16日

(31) 優先権主張番号 特願平7-210399

(32) 優先日 平7(1995)8月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 吉田 武史

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 小林 真澄

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

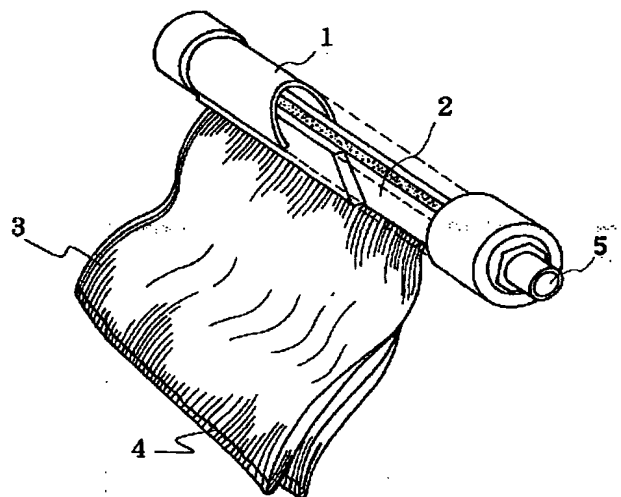
(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 中空糸膜モジュール

(57) 【要約】

【課題】 透水量が大きく、機械的強度も良好で、耐久性に優れ、高汚濁性水の処理に適した中空糸膜モジュールの提供。

【解決手段】 分離機能を担う微多孔質層に補強機能を担う微多孔質が積層されてなり、かつ微孔の壁面が親水性共重合体に覆われてなる特定構造のポリオレフィン複合微多孔質中空糸膜をシート状に並び拡げて配設してなる中空糸膜モジュール。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状に並び並べて配設された中空糸膜と、該中空糸膜の端部を開口状態に保ちつつこれを固定する固定部材と、該固定部材を支持収納する構造材とを有してなり、該固定部材の中空糸膜に垂直な断面の形状が細長いほぼ矩形である中空糸膜モジュールにおいて、該中空糸膜として、孔径の異なる微多孔質層を少なくとも二層有するポリオレフィン製複合微多孔質中空糸膜を用いたことを特徴とする中空糸膜モジュール。

【請求項2】 シート状に並び並べて配設された中空糸膜と、該中空糸膜の端部を開口状態に保ちつつこれを固定する固定部材と、該固定部材を支持収納する構造材とを有してなり、該固定部材の中空糸膜に垂直な断面の形状が細長いほぼ矩形である中空糸膜モジュールにおいて、該中空糸膜として、分離機能を担う微多孔質層a層の少なくとも片面に補強機能を担う微多孔質層b層を積層したポリオレフィン製複合微多孔質中空糸膜であり、膜構造はa層およびb層の各層が繊維軸方向に配向した複数のマイクロフィブリル束とマイクロフィブリル束の両端において結合するスタックドラメラの結節部とから構成される楕円状の微孔の積層体にて構成され、該微孔が中空糸膜の一方の表面から他方の表面に向かって連通しており、該中空糸膜の微孔を構成するマイクロフィブリル束およびスタックドラメラの結節部が、複合微多孔質中空糸膜プレカーサー100重量%に対して3～30重量%の親水性共重合体にて覆われているとともに、a層中に存在する微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離D aと、b層中に存在する微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離D bとの比が $1.3 \leq D b / D a \leq 4.0$ となる範囲にある複合微多孔質中空糸膜を用いたことを特徴とする中空糸膜モジュール。

【請求項3】 複合微多孔質中空糸膜をシート状に配設し、その両端部に構造材を有する請求項1または2記載の中空糸膜モジュールを、濾過槽内に中空糸膜の繊維軸が水平方向に位置するように配設するとともに、中空糸膜の配設下方部にエアスクラビング装置を配設したことを特徴とする中空糸膜濾過装置。

【請求項4】 水平方向に配設された中空糸膜が実質的に緩みのない状態に保持されたことを特徴とする請求項3記載の中空糸膜濾過装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、中空糸膜モジュールに関し、特に汚濁性（殊に有機物の汚濁性）の高い液体を濾過するのに適した中空糸膜モジュールに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、中空糸膜モジュールは、無菌水、飲料水、水道水、高純度水の製造や、空気の浄化といったいわゆる精密濾過の分野において多く使用されてきたが、近年、下水処理場における二次処理、三次処理や、

浄化槽における固液分離、産業廃水中のss（浮遊懸濁物質）の固液分離、浄水場における河川水の直接濾過、工業用水道水の濾過、プール水の濾過等の高汚濁性水処理用途に用いる検討が様々な形で行われている。

【0003】 しかしながら、これらの分野で従来用いられている中空糸膜モジュールは、精密濾過の分野において用いられてきた円形状や同心円状に中空糸膜を集束して筒状容器内に配置した円筒形タイプのものが殆どであった。また、これら中空糸膜モジュールの改良が施されるとしても、中空糸膜の充填率や充填形態を変えるだけのものが多かった。

【0004】 このような従来の中空糸膜モジュールを用いて高汚濁水（例えば、 $ss \geq 50 \text{ ppm}$ 、 $TOC \geq 100 \text{ ppm}$ ）の濾過処理を行った場合には、使用に伴い中空糸膜表面に付着した有機物等の堆積物を介して、中空糸膜同士が固着（接着）して一体化されることにより、モジュール内の中空糸膜の有効膜面積が低下し、濾過流量の急激な減少が見られた。特にこの現象は円筒形モジュールの中心部の中空糸膜において著しく、大型のもの程顕著であった。また、このようにして中空糸膜同士が固着して一体化した中空糸膜モジュールを定期的に膜面洗浄や逆洗を行う場合も、一旦固着一体化したモジュールの機能回復は容易ではなく、洗浄効率の低下が見られた。

【0005】 このような難点を解決するものとして、シート状に並び並べられた中空糸膜が、細長いほぼ矩形断面の開口を持つ構造材中に固定部材で固定された平型タイプの中空糸膜モジュールが開発されている（特開平5-220356号）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このタイプの中空糸膜モジュールは、その使用時に水中にある汚濁物質により中空糸膜同士が固着一体化しにくく、かつ中空糸膜の膜面洗浄が濾過と並行して効率よく実施でき、濾過機能の低下が生じにくいものであるが、モジュールの中空糸膜の膜面積を大きくすることが難しく、透水量の大きなモジュールとすることが難しいという難点があった。透水量を増加させたモジュールとするには、細孔孔径の大きな中空糸膜を用いるのが一法であるが、汚濁物の濾過効率が低下するという難点がある。また、中空糸膜の膜厚のより薄いものを用いることにより透水量を大きなモジュールとすることはできるが、その場合には中空糸膜の機械的強度が不足する傾向となった。そのため、多量の液体を処理するためには、中空糸膜モジュールを多数使用することが必要となっていた。

【0007】 本発明者等は、フラックスが高く、かつ機械的強度も良好で、ハンドリング性の良好な中空糸膜モジュールを作るのに適した多孔質中空糸膜の開発につき鋭意検討した結果、所定の粒径の粒子を分離できる微孔を有する多孔質膜に、それより所定比だけ大きな微孔を

有する微多孔質膜が接合された複合微多孔質中空糸膜の構成とすることにより、膜厚を増大することなく強度が十分であり、かつ透水量を大幅に改善し得た複合多孔質中空糸膜が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明の目的は、透水量が大きく、機械的強度も良好で、耐久性に優れた中空糸膜モジュールを提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、高汚濁水の濾過に使用しても、モジュール内の中空糸膜の膜面洗浄が濾過と並行して効率よく実施でき、濾過特性回復の高い中空糸膜モジュールを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、シート状に並び抜けて配設された中空糸膜と、該中空糸膜の端部を開口状態に保ちつつこれを固定する固定部材と、該固定部材を支持収納する構造材とを有してなり、該固定部材の中空糸膜に垂直な断面の形状が細長いほぼ矩形である中空糸膜モジュールにおいて、該中空糸膜として、孔径の異なる微多孔質層を少なくとも二層有するポリオレフィン製複合微多孔質中空糸膜を用いたことを特徴とする中空糸膜モジュールである。

【0011】また、本発明は、シート状に並び抜けて配設された中空糸膜と、該中空糸膜の端部を開口状態に保ちつつこれを固定する固定部材と、該固定部材を支持収納する構造材とを有してなり、該固定部材の中空糸膜に垂直な断面の形状が細長いほぼ矩形である中空糸膜モジュールにおいて、該中空糸膜として、分離機能を担う微多孔質層a層の少なくとも片面に補強機能を担う微多孔質b層を積層したポリオレフィン製複合微多孔質中空糸膜であり、膜構造はa層およびb層の各層が繊維軸方向に配向した複数のマイクロフィブリル束とマイクロフィブリル束の両端において結合するスタックドラメラの結節部とから構成される楕円状の微孔の積層体にて構成され、該微孔が中空糸膜の一方の表面から他方の表面に向かって連通しており、該中空糸膜の微孔を構成するマイクロフィブリル束およびスタックドラメラの結節部が、複合微多孔質中空糸膜プレカーサー100重量%に対して3~30重量%の親水性共重合体にて覆われているとともに、a層中に存在する微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離D_aと、b層中に存在する微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離D_bとの比が $1.3 \leq D_b / D_a \leq 4.0$ となる範囲にある複合微多孔質中空糸膜を用いたことを特徴とする中空糸膜モジュールである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の中空糸膜モジュールは、図1および図2に示されるように、基本的には構造材1、固定部材2、複合微多孔質中空糸膜3で構成される。これらに加え、分散手段等の各種の付属部材が付設されてもよい。

【0013】構造材1は、中空糸膜モジュール全体を支持する部材であり、かつ集水機能を有しており、細長いほぼ矩形の中空糸膜固定部材を収納する開口部を有する。その材質としては機械的強度および耐久性を有するものであれば良く、例えばポリカーボネート、ポリスルホン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ABS樹脂、変成PPE樹脂、ステンレス等が用い得る。使用後に焼却処理が必要な場合には、燃焼により有毒ガスを出さず完全燃焼させることのできる炭化水素系の樹脂を材質とするのが好ましい。

10

【0014】構造材1の開口部は、そこにシート状に抜けた多本数の複合微多孔質中空糸膜の開口端部を充填固定する固定部材を収納固定できる細長いほぼ矩形となるようなものであることが望ましく、この矩形の短辺の長さを30mm以下とすることが本発明の中空糸膜モジュールの透水率を高めかつ膜面洗浄効率を高める点から好ましく、15mm以下となることが特に好ましい。このように、複合微多孔質中空糸膜の配設態様を平坦なシート状として展開することで、中空糸膜の有効膜面積が急激に低下するのを防止することができる。また、たとえ中空糸膜が汚濁物質で汚染されたとしても、中空糸膜がシート状として配設されているので容易にその汚染を洗浄回復することができる。なお、矩形の長辺の長さについては特に限定はないが、余り短いと一つの中空糸膜モジュール内に配設できる中空糸膜の本数が減少するので好ましくなく、一方余り長いとその取扱い性が悪くなるので好ましくない。通常、長辺の長さは100~2000mm程度とされる。

20

30

【0015】固定部材2は、構造材1の開口部に充填固定され、シート状に配設した多数の複合微多孔質中空糸膜3の各端部を開口状態を保ったまま集束して固定すると共に、この中空糸膜を濾過膜として機能させるために、被処理水と処理水とを液密に仕切る部材として機能する。固定部材2は、通常エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン等の液状樹脂を硬化させて形成される。

40

【0016】本発明の中空糸膜モジュールに用いる複合微多孔質中空糸膜は、孔径の異なる微孔を持つポリオレフィン製微多孔質層が二層以上積層された複合構造となっているもの、すなわち、補強機能を受け持つ孔径の大きな微多孔質層b層が、分離機能を受け持つ孔径の小さな微多孔質層a層の少なくとも片面に積層されてなるものである。したがって、中空糸膜の構造は、例えばa層の片面にb層が積層された二層構造のものでもよいし、a層の両面にb層が積層された三層構造でもよい。この複合微多孔質中空糸膜は、内径が50~5000μmの範囲であることが好ましい。内径が50μm未満では中空糸膜内部の圧力損失が大きくなり、実用上好ましくない。また、5000μmより大きい場合には、中空糸膜の集積度が低下するため、単位容積当りの透水能は著し

50

く低下する。全膜厚は5～500 μ mであることが好ましく、より好ましくは30～200 μ mの範囲である。全膜厚が5 μ m未満では機械的強度が弱く、中空糸の扁平化変形が生ずる。また、200 μ mより大きい場合には、高い透水性が得られにくくなる。

【0017】a層及びb層は微孔を有しており、この微孔は繊維軸方向に配列しており、かつ微孔はa層内、b層内及びa層間で互いに連通して、中空糸膜の一方の表面から他方の表面まで積層連通した微孔を形成している。

【0018】a層において形成される微孔は、繊維軸方向に配列したマイクロフィブリル束と、繊維軸と垂直方向に配列したスタックドラメラの結節部とから形成され、マイクロフィブリル束と結節部との間隙部分が楕円状の微孔となっている。

【0019】a層中の微孔の大きさとしては、マイクロフィブリル束間の平均距離 D_a で、0.2～0.5 μ mであることが好ましく、0.3～0.4 μ mであることがより好ましい。マイクロフィブリル束間の平均距離 D_a を0.2 μ m以上とした中空糸膜では特に透水量が大きく、また、 D_a が0.5 μ m以下の膜では微粒子の阻止能力が良好、つまり高分画な膜となっている。

【0020】a層の厚みは、0.5～20 μ mであることが好ましく、3～12 μ mであることがより好ましい。a層の厚みを0.5 μ m未満とすると、a層中にピンホール欠陥が発生しやすい傾向にあり、一方、a層の厚みを20 μ mを超えたものとする、中空糸膜の透水量が低下する傾向にある。また、a層の膜厚は全膜厚の1/3以下であることが好ましく、これより厚い中空糸膜では高い透水性能が効果的に得られにくくなる。

【0021】微多孔質層b層は、複合中空糸膜において分離機能を受け持つ微多孔質層a層を支持する補強機能を担っている。b層もa層と同じく繊維軸方向に配向した微孔の積層構造を有しており、この微孔はマイクロフィブリル束とスタックドラメラの結節部とから形成されている。b層中の微孔の大きさとしては、マイクロフィブリル束間の平均距離 D_b で、0.2～1 μ mであることが好ましく、0.4～0.5 μ mであることがより好ましい。 D_b が0.2 μ m未満なる微孔からなるb層を有する中空糸膜では水透過速度が低下する傾向にあり、一方、 D_b が1 μ mを超える場合、微孔を有するb層を備えた中空糸膜の機械的強度が低下する傾向にある。

【0022】また、b層中のスタックドラメラの結節部間平均距離 L_b は、0.4～4.0 μ mであることが好ましく、0.7～2.0 μ mであることがより好ましい。 L_b が0.4 μ m未満なる微孔からなるb層を有する中空糸膜では水透過速度が低下する傾向にあり、 L_b が4.0 μ mを超える場合、中空糸膜の機械的強度が低下する傾向にある。

【0023】本発明に用いる中空糸膜では、 D_b と D_a

の比が $1.3 \leq D_b/D_a \leq 4.0$ となることが好ましい。 D_b/D_a が1.3未満の中空糸膜では、高分画で透水量が大きな膜とはなりにくいので好ましくない。また、 D_b/D_a が4.0を超えると互いに隣接するポリオレフィンの物性差が拡大するので、紡糸あるいは延伸安定性が低下する傾向にある。

【0024】本発明の中空糸膜モジュールに用いる複合微多孔質中空糸膜では、バブルポイント法により求めた膜の最大孔径が0.05～1.0 μ mなる範囲にあることが好ましい。最大孔径が0.05 μ m未満の中空糸膜では水透過速度が低下する傾向にあり、1.0 μ mを超える場合、機械的強度が低下する。

【0025】複合中空糸膜を形成する素材として用いるポリオレフィン類は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリフッ化ビニリデン単独またはこれら重合体の混合物を用いることができる。ポリオレフィン類のASTM D-1238によって測定したMI値（メルトインデックス値）は、0.1～50の範囲が好ましく、0.3～15の範囲がより好ましい。MI値が0.1未満のポリオレフィンはその溶融粘度が高過ぎるため、その賦形が難しく所望とする微多孔質膜を作ることが困難である。また、MI値が50を超えるポリオレフィンは逆に溶融粘度が低過ぎて安定な賦形を行うことが困難である。ポリオレフィンの好ましい密度は用いる素材によって異なるが、例えばポリエチレンの場合には0.95g/cm³以上であることが好ましく、ポリプロピレンの場合には0.91g/cm³以上であることが好ましい。

【0026】この複合微多孔質中空糸膜を作るに際し、a層形成用ポリオレフィンのMI値 MI_a とb層形成用ポリオレフィンのMI値 MI_b とは、 $MI_a < MI_b$ となるように選定すると、a層形成用ポリオレフィンの密度 ρ_a と、b層形成用ポリオレフィン ρ_b がほぼ等しくても製造することができる。逆に、 $\rho_a < \rho_b$ となるようにそれぞれのポリオレフィンを選定すると、 MI_a 、 MI_b がほぼ等しくても、この複合微多孔質中空糸膜を得ることができる。 $MI_a < MI_b$ 、 $\rho_a < \rho_b$ となる関係を両方満たすように、それぞれのポリオレフィンを選定すると、この複合微多孔質中空糸膜を効率よく作ることができるので好ましい。

【0027】なお、本発明でいう微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離は次のようにして測定したものである。すなわち、中空糸膜より繊維軸方向に極薄切片を切出したサンプルの6500倍の透過型電子顕微鏡写真より6cm角の部分を画像処理装置のCRT画面に取り込む（第3図にこの画像の模式図を示す）。取込画像の上辺部より繊維軸方向に直角となる方向に、下辺部まで、順次0.052 μ mピッチで1本目からn本目までの走査線を引く。そして、 α で表示したマイクロフィブリル束



間の平均距離が測定できない部分は除外して、1本目の走査線の内、孔部部分を通過する線分の各距離、例えば a_1 から a_n の和を求め、次いで、2本目の走査線について同様に例えば b_1 から b_n の和を求め、順次 n 本目の走査線の例えば n_1 から n_n の和を求めて総和（距離総和）を出す。次に、各走査線が通過した微孔の数（1本目の走査線では5つ、2本目は6つ、 n 本目は6つ）の総和（数総和）を求めて、距離総和／数総和を平均間隔 D_a 、 D_b とする。

【0028】本発明の中空糸膜モジュールに用いる複合微多孔質中空糸膜を製造するには、先ず中間体たる複合微多孔質中空糸膜プレカーサーを作り、次いで親水性共重合体で被覆処理を行えばよい。プレカーサーを作るには、上記条件を満足したポリオレフィンを選定し、同心円状に配設した二つ以上の円環状の吐出口を有するノズルを用いて熔融複合紡糸し、多層体を得た後必要に応じて熱処理を行い、延伸することにより達成される。

【0029】また、互いに隣接する各層に孔径差を付与する手段としては、密度やMI値の異なるポリオレフィンを複合化することで達成される。ポリオレフィンとしてポリエチレンを用いる場合には、用いるポリエチレンの密度はJISK6760に示される測定法で 0.955 g/cm^3 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 0.960 g/cm^3 以上である。密度が 0.955 g/cm^3 未満では延伸による微細孔の形成が不均一となり好ましくない。また、MI値としては、JISK6760による測定法で $0.05\sim 20.0\text{ g/10分}$ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは $0.1\sim 5.0\text{ g/10分}$ の範囲である。MI値が 0.05 g/10分 未満ではポリマー粘度が非常に高く、熔融紡糸が難しくなるため好ましくない。更に、 20.0 g/10分 を超えると多層体の結晶配向性が不充分となり、均一な微細孔構造を得ることはできない。熔融紡糸、延伸法によって形成される微細孔は、密度あるいはMI値を調整したポリエチレンを配置することで本発明で用いる孔径の異なる微多孔質層が二層以上に積層された複合微多孔質中空糸膜を得ることができる。

【0030】以上に述べたポリエチレンの密度あるいはMI値は、重合条件の設定やブレンド等により自由に調整が可能であり、必要に応じて選定することができる。

【0031】紡糸温度としては、ポリオレフィンの融点以上（好ましくは融点より $10\sim 100^\circ\text{C}$ 高い温度とする）で、吐出物は $10\sim 40^\circ\text{C}$ の雰囲気中 $0.1\sim 3\text{ m/秒}$ なる引取速度で引取り、得られた多層体を、そのままか、またはポリオレフィンの融点以下の温度（好ましくは融点より $5\sim 50^\circ\text{C}$ 低い温度）で熱処理を行ってスタックドラメラを形成させた後、延伸し多層体に開孔処理を行う。延伸は冷延伸に引き続き、熱延伸を行うのがよい。冷延伸は、比較的低い温度で多層体の構造破壊を起こさせてスタックドラメラ間にマイクロクラックを発生

させる過程であり、この冷延伸は 0°C ～ポリマーの融点より 50°C 低い温度の範囲で行うのが好ましい。ポリオレフィンとしてポリエチレンを用いた場合、この冷延伸温度は $0\sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 50^\circ\text{C}$ の範囲である。また、冷延伸倍率としては、 $5\sim 200\%$ が好ましい。5%以下ではマイクロクラックの発生が不十分となり、目的とする孔径が得られにくくなる。また、 200% を超えるとスタックドラメラの変形が起こり、各微多孔質層の開孔率が低下するので好ましくない。

10 【0032】次いで行う熱延伸は、多層体中に発生させたマイクロクラックを拡大させ、スタックドラメラ間にマイクロフィブリルを形成して、スリット状の微孔を有する多孔質膜とする過程である。熱延伸温度としては、ポリオレフィンの融点を超えない範囲で、できるだけ高い温度で行うのがよい。また、熱延伸倍率としては、目的とする孔径により適宜選定すればよいが、 $50\sim 2000\%$ 、好ましくは $100\sim 1000\%$ の範囲とするのが工程安定性の点でよい。

20 【0033】更に、得られた複合多孔質膜プレカーサーの寸法安定性を得るために、この膜を定長下、または少し弛緩させた状態で熱セットを行う。熱セットを効果的に行うためには、熱セット温度は延伸温度以上、融点温度以下であることが好ましい。

30 【0034】以上のようにして、熔融複合紡糸および延伸多孔化により、a層およびb層が各層の延伸軸方向に配向した多数のマイクロフィブリルとマイクロフィブリルの両端において結合したスタックドラメラの結節部にて構成されるスリット状の積層体にて構成され、当該微孔が膜の一表面から他表面に渡って貫通している中空糸膜状プレカーサーを得る。

40 【0035】次に、得られた多層複合膜プレカーサーに恒久親水性を付与する工程を適用する。ここで用いる親水性共重合体は、エチレンを20モル%以上および親水性モノマーを10モル%以上含む共重合体为好ましく、これら共重合体は、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー等いずれのタイプの共重合体であってもよい。共重合体に占めるエチレン含量が20モル%未満では、共重合体はプレカーサーに対して親和性が弱く、プレカーサーを親水性共重合体溶液に浸漬処理し、プレカーサー100重量%に対して3～30重量%なる割合で親水性共重合体を被覆することが困難となり好ましくない。

50 【0036】この親水性共重合体を重合する際に使用する親水性モノマーとしては、例えばビニルアルコール、（メタ）アクリル酸及びその塩、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリル酸エステル、ビニルピロリドン、アクリルアミド等のビニル化合物をあげることができ、これら親水性モノマーが一種以上含まれていればよいが、特に好ましいモノマーとしてビニルアルコールをあげることができ

る。また、この親水性共重合体は、エチレン及び親水性モノマー以外の第三成分を一種以上含んでいてもよく、第三成分としては例えば酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルアルコール脂肪酸エステル、ビニルアルコールのフォルマル化物若しくはブチラール化物等をあげることができる。

【0037】複合多孔質膜プレカーサーへの親水性共重合体の被覆量は、プレカーサー重量換算で3～30重量%の範囲とする。親水性共重合体の被覆量が3重量%未満の微多孔質膜は水との親和性が乏しく、微多孔質膜への通水性が不足し、一方、親水性共重合体の被覆量が30重量%を超えて多くなると共重合体による微多孔質膜の孔の閉塞などが起こりやすく、その透水性が低下しやすい。

【0038】親水性共重合体の溶剤は、水混和性有機溶剤であることが好ましく、その具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等をあげることができる。これら溶剤は単独でも用い得るが、水との混合物は親水性共重合体に対する溶解性が強いので、より好ましい。また、親水性共重合体を被覆した微多孔質膜を乾燥するに際して用いる溶剤の蒸気含有雰囲気への作やすさ、すなわち、溶剤の蒸気圧の低さ、人体に対する低毒性の点から、沸点100℃未満のアルコール類、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等と水の混合系溶剤を用いることが特に好ましい。水混和性有機溶剤と水との混合割合は、そのプレカーサーへの浸透性を阻害せず、共重合体の溶解を低下させない範囲であればよく、用いられる共重合体の種類によっても異なるが、有機溶剤としてエタノールを用いる場合、エタノール/水の割合は、90/10～30/70(v/v%)の範囲であることが好ましい。

【0039】親水性共重合体溶液の濃度は、0.1～10重量%程度、好ましくは0.5～5重量%の範囲である。濃度が0.1重量%未満の溶液でプレカーサーを処理したものは親水性共重合体の均一な被覆を行うことが難しく、10重量%を超えると溶液粘度が大きくなり過ぎ、この溶液でプレカーサーを処理すると、多層複合中空糸膜の微孔が共重合体で閉塞されてしまう。親水性共重合体溶液にプレカーサーを浸漬する方法としては、同じ濃度の共重合体溶液に2回以上浸漬処理を行ってもよく、濃度の異なる溶液に浸漬を2回以上行ってもよい。

【0040】浸漬処理を行う親水性共重合体溶液の温度は、高い程その粘度は低下し、プレカーサーへの溶渡の浸透性が向上し好ましいが、安全面からその溶液の沸点以下であることが好ましい。

【0041】浸漬処理時間は、用いるプレカーサーの膜厚、微孔径、空孔率により異なるが、数秒～数分の範囲とするのが好ましい。

【0042】プレカーサーは親水性共重合体溶液に浸漬後、乾燥処理を行う前に有機溶剤の蒸気が3vol%以上含まれ、温度が室温からその溶剤の沸点以下の温度にある雰囲気下に立ち上げ少なくとも30秒間以上滞在させセッティング工程を施すことが必要である。

【0043】この処理工程の目的は、プレカーサーを構成するマイクロフィブリルとスタックドラメラとの結節部の表面に親水性共重合体の被膜を形成することによる微孔の閉塞を防止することにある。また、マイクロフィブリルを結束させてスリット状の微孔を大孔径化して楕円状の微孔を作り透水量の増大を図ると共に、処理水との親和性を高めることにある。

【0044】本セッティング工程中での親水性共重合体のプレカーサー表面での被膜形成を防ぐには、プレカーサー表面での急速な乾燥を防ぐ必要があり、そのためには、共重合体溶液のプレカーサー表面での蒸発速度を抑え、かつ、プレカーサー表面が溶剤で濡れている状態に保つことが必要であり、この観点から、セッティング工程の雰囲気は水混和性有機溶剤の蒸気が3vol%以上の雰囲気下にする必要があるとなる。

【0045】セッティング工程におけるプレカーサーよりの溶剤の蒸発速度は極力遅くする方が好ましく、セッティング工程の雰囲気は溶剤の飽和蒸気濃度に近い雰囲気とする方がよい。また、この工程でのプレカーサー面での溶剤の蒸発を遅くするには、セッティング温度を低温にする方がよいが、余り低過ぎるとセッティング工程での脱溶剤が進まないという現象が起こり好ましくない。従って、該雰囲気の温度は室温以上、水混和性溶剤の沸点以下とすることが好ましい。

【0046】浸漬後のプレカーサーは浸漬浴より該雰囲気中に立ち上げるが、立ち上げの角度は45°～90°の範囲とするのが好ましい。立ち上げることによりプレカーサーに付着した共重合体溶液の一部が自重によってプレカーサーより脱液される。その脱液量は、プレカーサーの浴面よりの立ち上げる速度、浸漬溶液の粘度、プレカーサーの浴面からの立ち上げる高さ等により異なる。このセッティング工程での脱液効果を高めるための補助手段として、ガイド、スリット等によりプレカーサー表面にある溶液の拭き取りを併用してもよい。

【0047】このセッティング時間は、少なくとも30秒が必要であり、この間に溶剤のプレカーサーからの蒸発に伴う共重合体溶液の濃縮と膜のマイクロフィブリルとスタックドラメラ表面でのマイグレーションによる均一化が行われる。特に、プレカーサーを連続的に親水性共重合体溶液にて処理する場合、このセッティング時間は、少なくとも30秒以上必要である。30秒未満のセッティングでは溶剤の蒸発に伴う濃縮が不十分であって、過剰の溶液がプレカーサーに付着した状態で乾燥を行うことになり、親水性共重合体により微孔の閉塞が発現し、併せて、共重合体の膜構造内での均一付着化が不

十分となり、透水性能、分画性能の良好な微多孔質中空糸膜が得られにくい。

【0048】なお、上記セッティング時間を30秒とした時の溶剤のプレカーサーからの蒸発量は、用いた親水性共重合体溶液の15～30%程度であることが好ましい。セッティング工程でのプレカーサーよりの溶剤の蒸発量をコントロールする方法としては、セッティング雰囲気温度、該雰囲気中に空気や不活性ガス等の気体を送風する方法等をあげることができる。

【0049】乾燥工程とは、延伸法によって得られた無数のスリット状の微細孔を形成するマイクロフィブリルを親水性共重合体で被覆収束し、楕円状の微孔へ構造変化させ、孔径を拡大させ固定する重要な工程である。また、乾燥と同時に中空糸膜の収縮が発生するため、その収縮分を加味し、乾燥工程前の糸の供給速度を乾燥後の巻取速度よりも高め、膜の特性に応じ、中空糸膜を十分に収縮させながら親水化処理することで、孔径拡大とともに高透水性能化することができる。

【0050】巻取速度に対する乾燥前の供給速度が中空糸膜の収縮に対し早い場合は、乾燥前に糸たるみが発生し工程安定性が低下する。逆に、中空糸膜の収縮分を加味せず供給速度が巻取速度と等しい場合は、乾燥工程で糸の収縮に対し糸が引っ張られ高張力で処理されるため、スリット状微細孔のまま楕円状に孔径拡大されずに処理され、十分な透水性能を得ることができない。そこで、処理する中空糸膜の収縮の程度に応じ、乾燥前後の供給及び巻取速度を調整する必要がある。

【0051】セッティングを終了したプレカーサーの乾燥処理は、真空乾燥、熱風乾燥等公知の乾燥方法によればよい。乾燥温度は複合微多孔質中空糸膜が熱によって変形を受けない温度であればよい。例えばポリエチレン製複合微多孔質中空糸膜の場合には120℃以下の温度で乾燥するのが好ましく、40～70℃の温度で乾燥することが特に好ましい。乾燥時間は、微細孔孔径、膜厚、処理速度等により異なるが、1分から10分程度で、中空糸膜が十分乾燥していればよい。

【0052】複合微多孔質中空糸膜に対する親水性共重合体の付着量は、基質である複合微多孔質中空糸膜プレカーサーの重量に対して、濾過特性の点からおよそ3～30重量%、好ましくは3～15重量%である。

【0053】なお、この最終的なエチレン共重合体の多孔質膜への付着率は、親水化溶液の濃度や脱液処理の条件等を適宜設定することによって調節することができる。

【0054】この親水性共重合体の被覆処理により微多孔質中空糸膜プレカーサーのマイクロフィブリルは収束されてマイクロフィブリル束となり、また、スリット状微孔は楕円状微孔となる。

【0055】本発明の中空糸膜モジュールを製造する方法は、特に限定されるものではないが、以下の方法によ

るのが好ましい。まず、図4に示されるような中空糸膜を緯糸とし、通常糸を経糸5とする編地（織物でもよい）を作製する。経糸に用いられる通常糸の種類としては通常の編物や織物の経糸に用いられるもの全てを用いることができるが、編地の製造時や取扱い時に中空糸膜を傷めないために経糸は硬くないことが好ましく、マルチフィラメント、紡績糸又は加工糸等を用いるのが好ましい。編地の作製方法は、例えば特開昭62-57965号公報、特開平1-266258号公報に開示されている。このシート状の編地を適当な長さに切断したものを1枚で用いるかあるいは数枚積層したものをを用いる。なお、ここでいう編地の積層には、編地を切断せずに適当な長さに折り畳み重ねたものをも包含する。この編地の積層体の一边を、細長いほぼ矩形の開口部を有する構造材内に収納し、該収納部を液状樹脂で硬化固定した後中空糸膜の開口端部が現れるよう硬化樹脂を切断する。

【0056】編地の経糸は一般には緯糸である中空糸の両端部近傍にのみ存在するが、ある一定間隔で緯糸の中程に存在してもよい。中程に経糸の存在しないモジュールの場合、水流やバブリングにより中空糸膜を洗浄した際、中空糸の均一分散を維持できない場合がある。中程に経糸の存在するモジュールは、そのような場合に、均一分散を維持する効果がある。また、中空糸膜編地を用いても編地から経糸が完全に除去された状態で構成されていてもよい。すなわち、経糸が固定部材内に含有されたり、中空糸膜の開口端形成の際に固定部材の廃棄部とともに切り落されていてもよい。

【0057】以上では、図1に示したような固定部材が中空糸膜編地の一边（片端）に配設され、中空糸膜がU字状に折り曲げられてなる中空糸膜モジュールについて説明したが、図5に示すようなシート状中空糸膜の対向する両開口部に固定部材および構造材がそれぞれ配設された中空糸膜モジュールについても全く同様に構成することができる。この型のモジュールは汚濁水の処理効率が高く、エアースクラビングによる処理効率も高いという特徴を有する。なお、これらの図中、5は取水口（透過水出口）を表わす。

【0058】一般に、中空糸膜モジュールを用いた高汚濁水の濾過では、膜面に多くのssや有機物が堆積する。そのために、膜面を水流やエアースクラビング、振動、超音波処理等により堆積物を剥離させ洗浄する必要がある。洗浄を行わない場合には膜面に堆積した有機物が膜の閉塞の原因となり濾過寿命の低下を招く。具体的な洗浄方法としては、シート状の膜面に平行に水流を流すいわゆるクロスフロー濾過、膜モジュール浸漬槽にポンプ又はモーター等で水流を発生させる方法、エアの上昇流を利用したバブリング法、モジュール自身を振動させる方法、被処理水を超音波により振動させる方法等が挙げられる。本発明の中空糸膜モジュールは、これらの膜面洗浄を濾過と並行して実施するのに適した形態を

している。したがって、本発明の中空糸膜モジュールを用いるにあたっては、中空糸膜の膜面の洗浄を濾過と並行して実施するのが好ましい。膜面の洗浄は、膜面の閉塞の進行具合に応じて、連続的に行ってもよいし断続的に行ってもよい。

【0059】本発明の中空糸膜モジュールを用いるに際しての濾過と並行実施される膜面洗浄以外の機能回復処理方法としては、通常の場合と同様、逆洗法が簡便に実施できる。また、超音波等を使用する方法もモジュールの物理的形態に起因して効率的に実施できる。

【0060】図5のタイプの中空糸膜モジュールを用いるにあたっては、濾過槽内に中空糸膜の繊維軸が水平方向を向くように配設して、その下方にエアスクラビング装置を配設した中空糸膜濾過装置とするのがよい。特に水平方向に配設した中空糸膜が実質的に緩みのない状態に保持されている場合には、エアスクラビングによる膜面の洗浄が極めて効果的に実施できる。

【0061】本発明の中空糸膜モジュールを用いて濾過を実施するにあたっては、モジュールを密閉容器に配設して、被処理水を加圧して中空糸膜を透過させるいわゆる加圧濾過法も採用できるが、活性汚泥槽や沈殿槽等に *

$$\frac{\text{親水化処理後の乾燥膜重量} - \text{中空糸膜プレカーサーの乾燥重量}}{\text{中空糸膜プレカーサーの乾燥重量}} \times 100$$

3. 膜の透水量は有効膜面積 $70 \sim 90 \text{ cm}^2$ のミニモジュールを作製し、差圧 1 kg/cm^2 でイオン交換水を濾過しそのときの透水量を測定した。4. 分画粒子径は、膜面積が約 50 cm^2 の中空糸膜のモジュールで 0.1 wt\% の界面活性剤（ポリエチレングリコール—p-イソオクチルフェニルエーテル）水溶液で膜内の空気を置換した後、圧力 0.7 kg/cm^2 で 0.1% 濃度の所定粒子径の単一分散粒子径のポリスチレンラテックス粒子を濾過し、濾液のラテックス粒子の濃度を日立分光光度計（U-3400）により 320 nm の波長で測定し捕捉率 90% における粒子径を求めた。

【0065】製造例1

密度 0.967 g/cm^3 、MI値 0.3 の高密度ポリエチレン（HB530、三菱化学（株）製）67重量%と、密度 0.962 g/cm^3 、MI値 0.3 の高密度ポリエチレン（HB430、三菱化学（株）製）33重量%とを熔融混練し、密度 0.965 g/cm^3 、MI値 0.3 のブレンドポリマーを得た。

【0066】次に、同心円状に配置された二つの円管状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて内側の吐出口からブレンドポリマーを、また外側の吐出口から上記密度 0.967 g/cm^3 、MI値 0.3 の高密度ポリエチレンを吐出させ、熔融紡糸した。このとき、吐出温度 170°C 、内層側吐出量 0.56 g/分 、外層側吐出量 2.24 g/分 、内層と外層の吐出量比 $1/4$ 、吐

* 中空糸膜モジュールを浸漬し、中空糸膜を透過した処理水を回収する中空糸膜内部側を吸引する吸引濾過法で使用する事が適当である。

【0062】本発明の中空糸膜モジュールは、特に高汚濁水の濾過に適しており、具体的な利用分野としては、河川水の濾過、工業用水道水濾過、下排水の固液分離、排水処理（例えば合併浄化槽での処理）等が挙げられる。

【0063】

10 【実施例】以下、本発明の中空糸膜モジュールに用いる複合微多孔質中空糸膜を製造例によりさらに詳しく説明するとともに、これら中空糸膜を用いた中空糸膜モジュールの実施例を示す。なお、製造例中の各種測定、評価は下記の方法によった。

1. 雰囲気中のエタノール濃度は、ガス検知管（ガステック検知管、商品名、ガステック株式会社製）を用いて測定した。

2. 親水性共重合体の被覆量は下記式に従って算出した。

20 【0064】

【数1】

※出線速度 47 cm/分 、ドラフト比 75 となるように吐出した。さらに、ノズルから吐出された糸に温度 21°C 、風速 1 m/秒 の冷却風を糸の周囲に均一に当てながら巻取り速度 35 m/分 にて巻取り、未延伸複合中空糸を得た。

30 【0067】得られた未延伸中空糸を 125°C に加熱した空気中で定長のまま 16 時間加熱処理を行った。さらに、この熱処理糸を 30°C に保たれたローラー間で 25% 冷延伸し、引き続いて 119°C の加熱炉中で総延伸量が 500% になるように熱延伸を行い、さらに、 120°C の加熱炉中で定長のまま熱セットを行い、二層よりなる複合微多孔質中空糸膜プレカーサーを得た。

40 【0068】次に、エチレン含有量 32 mol\% のエチレン—ビニルアルコール共重合体（ソアノールDC3203、日本合成化学（株）製）を 70°C のエタノール/水 = $60/40 \text{ vol\%}$ 混合溶液に 1.0 重量\% 溶解した親水性共重合体溶液を調製した。この親水性共重合体溶液中に上記の複合多孔質中空糸膜プレカーサーを 100 秒間浸漬した後プレカーサーを引き上げ、ガイドにより表面に過剰に付着した親水化剤溶液の一部を絞り落とした。引き続き、エタノール蒸気濃度 40 vol\% 、 60°C の雰囲気中に立上げ角度 90° で立上げ、 100 秒間滞在させてプレカーサーの微小空孔内表面に親水化剤を均一付着させた後、 70°C の熱風にて 10% オーバーフィードさせながら溶剤を乾燥した。得られた親水化複



合中空糸膜のエチレンービニルアルコール共重合体の付着率は10.5重量%であった。

【0069】得られた複合微多孔質中空糸膜を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、複合微多孔質中空糸膜の内外表面及び微孔内表面はエチレンービニルアルコール共重合体の薄膜で覆われており、内層（a層）中の微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離（Da）は0.35μm、外層（b層）の微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離（Db）は0.47μmであった。このとき、Db/Da=1.34、分離機能層である内層の膜厚は12μmであった。得られた中空糸膜の特性を表1に示した。

【0070】製造例2

製造例1で内層に用いたポリマーと外層に用いたポリマーを逆転させ、外側の吐出口からブレンドポリマーを、内側の吐出口から密度0.967、MI値0.3の高密度ポリエチレンを外層側吐出量0.56g/分、外層側吐出量2.24g/分で吐出して溶融紡糸したことを除く

*き、製造例1と同一条件で複合微多孔質中空糸膜を作製した。得られた複合微多孔質中空糸膜は、外層（a層）中の微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離（Da）は0.34μm、内層（b層）の微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離は0.48μmであり、Db/Da=1.41、分離機能層である外層の膜厚は12μmであった。得られた中空糸膜の特性を表1に示した。

【0071】比較製造例1

一つの円管状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて製造例1において内層側に用いたブレンドポリマーを吐出量2.8g/分で吐出し溶融紡糸した。その時の吐出温度は170℃であり、35m/分の巻取速度で巻き取った。得られた未延伸中空糸を製造例1と同じ条件にて熱処理、延伸処理、親水化処理を行い、製造例1と同一の分画粒子径を有する均一微多孔質膜を得た。得られた複合微多孔質中空糸膜の膜特性を表1に示した。

【0072】

【表1】

	外径 (μm)	全膜厚 (μm)	a層膜厚 (μm)	透水量 (※1)	分画粒子径 (μm)
製造例1(緻密層内層膜)	408	69	12	7.3	0.230
製造例2(緻密層外層膜)	413	68	12	7.5	0.230
比較製造例1(均一膜)	410	70	—	3.5	0.230

(※1: ml/min・cm²・(lkg/cm²) at25℃)

実施例1、2および比較例

製造例および比較製造例で作成した各種の複合微多孔質中空糸膜および微多孔質中空糸膜をシート状に配列しその両端開口部をエポキシ樹脂製のポッティング材（固定部材）で構造物に接続した図5に示したと同様な形式の中空糸膜モジュールを作成した。これをMLSSが約5000ppmの排水処理における曝気槽中空糸膜濾過装置として集水管と共に浸漬し、集水管は減圧ポンプに結

※合し、構造物は中空糸膜がゆるみのない張られた状態となり、かつ中空糸膜が水平に位置するよう図6のように配設した。この中空糸膜濾過装置を用いてエアースクラビングを行ないながら吸引濾過を実施した。この時の初期および50日後の吸引濾過量を測定し、その結果を表2に示した。

【0073】

【表2】

実施例 No.	使用した微多孔質中空糸膜			吸引濾過流量 (L/m ² ・hr・mmHg)	
	製造例 No.	a層膜厚 (μm)	全膜厚 (μm)		
				初期	50日後
実施例1	製造例1(緻密層内層膜)	12	69	4.85	4.56
実施例2	製造例2(緻密層外層膜)	12	68	4.74	4.41
比較例1	比較製造例1(均一膜)	—	70	2.84	2.61

【0074】

【発明の効果】本発明の中空糸膜モジュールは、同じ分画性能を持つ従来の中空糸膜を同膜面積で使用した場合と比べると、透水量が格段に増加し、かつ耐久性にも優

★れたものであった。また、高汚濁性水の吸引濾過において高透水量で使用しても、中空糸膜の固着一体化が生じにくく、透水量の経時的低下が少ないというこの形態の中空糸膜モジュールの特性が維持できた。

17

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の中空糸膜モジュールの一例を示す斜視図である。

【図2】本発明の他の態様の中空糸膜モジュールの一部切り欠き斜視図である。

【図3】微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離の測定方法を説明するための模式図である。

【図4】中空糸膜編地を示す平面図である。

【図5】本発明の中空糸膜モジュールの他の態様例を示す斜視図である。

18

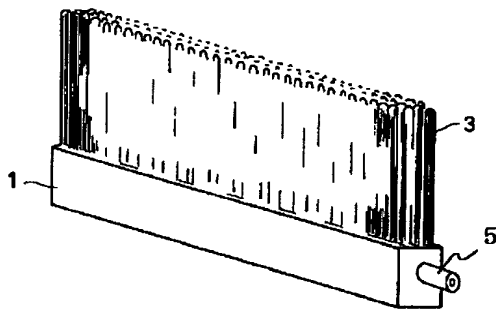
* 【図6】本発明のシート状の平型中空糸膜モジュールを用いた濾過方法における中空糸膜モジュールの支持方法の一例を示した斜視図である。

【符号の説明】

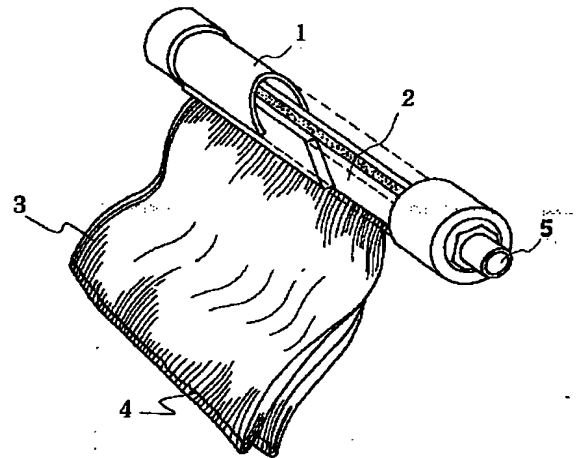
- | | |
|---|------|
| 1 | 構造材 |
| 2 | 固定部材 |
| 3 | 中空糸膜 |
| 4 | 経糸 |
| 5 | 取水口 |
| 6 | 散気板 |

* 10

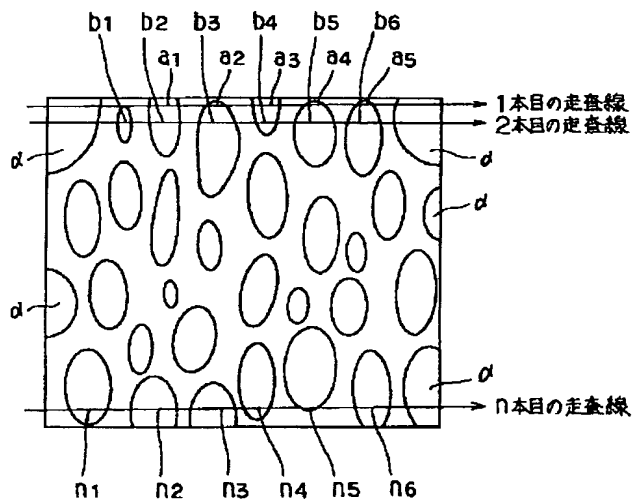
【図1】



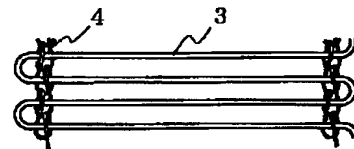
【図2】



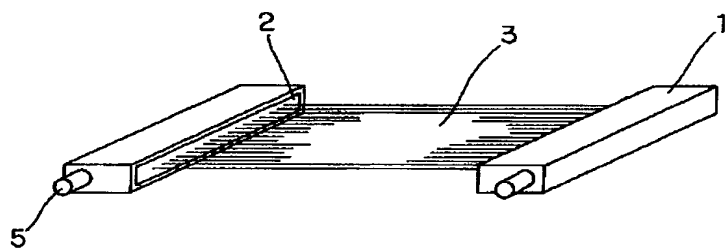
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

